

Przedmiot: Chemia budowlana

Zakład Materiałoznawstwa i Technologii Betonu

Ćw. 5 Korozja materiałów budowlanych na przykładzie kamienia cementowego

Zagadnienia do przygotowania:

1. Wyjaśnij pojęcia: korozja chemiczna, zaczyn cementowy, zaprawa cementowa, mieszanka betonowa, beton.
2. Rodzaje korozji chemicznej kamienia cementowego, korozja kwasowa, karbonatyzacja betonu.

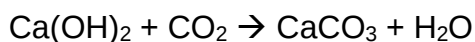
Wstęp teoretyczny

Cement portlandzki jest spoiwem hydraulicznym, wiążącym po zarobieniu wodą w środowisku wodnym i powietrznym, a produkty jego uwodnienia są trwałe także w obu środowiskach. Podstawowe tlenki wchodzące w skład cementu, to: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i SO_3 . Tlenki te tworzą ze sobą bezwodne związki chemiczne o właściwościach hydraulicznych: krzemiany, gliniany i glinożelaziany wapnia.

Po zarobieniu wodą bezwodne składniki cementu: alit (C_3S), belit (C_2S), glinian trówapniowy (C_3A) i glinożelazian czterowapniowy (C_4AF) ulegają uwodnieniu połączonemu z hydrolizą. W wyniku tych procesów chemicznych tworzą się przede wszystkim uwodnione krzemiany wapnia (faza C-S-H), uwodnione gliniany i żelaziany wapnia oraz wodorotlenek wapnia. W wyniku obecności żelowej fazy C-S-H, odparowania nadmiarowej wody a także obecności pustek powietrznych w niezbyt dobrze zagęszczonym materiale cementowym (zaczynie, zaprawie lub betonie) posiada on strukturę porowatą. Najbardziej porowaty jest stwardniały zaczyn cementowy, ponieważ w ogóle nie zawiera kruszywa.

Podatność materiału z cementu portlandzkiego na korozję wynika z dwóch czynników: porowatości i obecności wodorotlenku wapnia – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, którego głównym źródłem są alit i belit; tylko około 1-2% wodorotlenku wapnia pochodzi z uwodnienia wapna wolnego – niezwiązanego w C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF . Ponadto o odporności na korozję materiałów cementowych w środowiskach zawierających jony siarczanowe (SO_4^{2-}) decyduje zawartość C_3A , który po uwodnieniu może reagować z wymienionymi jonami tworząc sole rozsadzające materiał.

Karbonatyzacja. Z upływem czasu zawarty w wierzchnich warstwach betonu wodorotlenek wapnia wiąże się z zawartym w powietrzu CO₂, tym łatwiej im bardziej porowaty jest beton i im mniej jest zawilgocony. Proces ten nosi nazwę procesu karbonatyzacji i przebiega zgodnie z reakcją:



Proces ulega stopniowemu wyhamowaniu w czasie. Jest on nawet korzystny dla materiału, ponieważ uszczelnia jego strukturę.

Korozję materiału nazywamy zniszczenia materiału w czasie jego eksploatacji wywołane działaniem czynników zewnętrznych: użytkownika i środowiska.

Do **fizycznych czynników** odpowiedzialnych za korozję betonu zaliczamy:

- siły zewnętrzne i związane z tym odkształcenia materiału,
- różnice temperatur budowli wskutek nierównomiernego nasłonecznienia,
- zmienne zawilgocenie materiału (cykliczne pęcznienie i skurcz),
- zamarzanie w szczelinach budowli i porach betonu wody pochodzącej z kondensacji pary wodnej lub opadów oraz wymywanie składników,
- mechaniczne uszkodzenia budowli przez przepływającą wodę, lód lub uderzenia wiatru.

Do **czynników biologicznych** wywołujących uszkodzenia budowli lub materiału zaliczamy obecność w środowisku organizmów żywych; bakterii, glonów i grzybów oraz korzeni roślin.

Do **czynników chemicznych** zaliczamy:

- ługujące działanie wód miękkich pochodzących z opadów atmosferycznych lub z kondensacji pary wodnej w chłodniach kominowych w przemyśle,
- działanie substancji chemicznych zawartych w wodach powierzchniowych, gruntowych, w ściekach, w gruntach oraz w atmosferze.

Korozja chemiczna

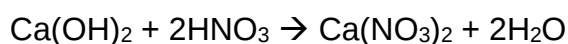
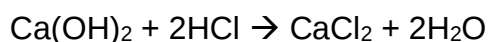
Szybkość chemicznych procesów korozyjnych betonu zależy od wielu czynników materiałowych i środowiskowych:

- składu chemicznego spoiwa - cementu (cement portlandzki, hutniczy, glinowy) i kruszywa (kruszywo kwarcowe, wapienne, zwarte, porowate),
- struktury betonu (luźna, zwarta, porowata),

- wieku betonu; istnieje optimum wieku betonu pod względem odporności korozyjnej - beton młody jest bardzo podatny na działania ługujące ze względu na niepełne stwardnienie spoiwa i wysoką zawartość wodorotlenku wapnia, beton stary natomiast podatny jest na korozję ze względu na dużą porowatość. Beton stary jest jednak w dużym stopniu skarbonatyzowany i przez to mniej podatny na ługowanie,
- składu chemicznego i stężenia środowiska a także jego stanu skupienia (gaz, ciecz, grunt agresywny) oraz dynamiki zmian (zmiana stężenia, przepływ, środowisko statyczne). Im większa dynamika zmian tym większa szybkość korozji.

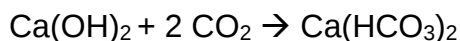
Ze względu na rodzaj środowiska agresywnego będącego przyczyną korozji betonu, rozróżnia się:

- korozję ługowania – wywołaną działaniem wód miękkich pozbawionych Ca^{2+} , polegającą głównie na wymywaniu Ca(OH)_2 . Sprzyjają jej przepływ i ciśnienie wody oraz niskie temperatury,
- korozję kwasową – wywołaną działaniem roztworów mocnych kwasów mineralnych – HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , słabego kwasu siarkowodorowego H_2S , kwasów organicznych - octowego, mlekowego i zawartych w gruncie kwasów humusowych. Ten typ korozji polega na tworzeniu łatwo rozpuszczalnych soli wapnia, rozkładzie fazy C-S-H lub rozkładzie węglanu wapnia w strefie skarbonatyzowanej.

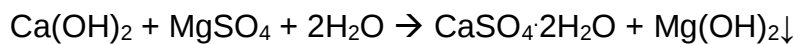


Roztwory kwasu siarkowego obok korozji kwasowej wywołują korozję siarczanową, charakteryzującą się tworzeniem uwodnionych siarczanów o zwiększonej objętości, wywołujących ekspansję materiału i rozsądzanie,

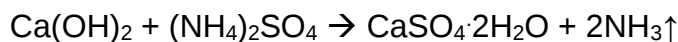
- korozję węglanową – wywołaną działaniem wód i wolnego agresywnego CO_2 . Nadmierna ilość agresywnego dwutlenku węgla zawarta np. w wodach mineralnych wywołuje korozję materiału spowodowaną tworzeniem łatwo rozpuszczalnego wodorowęglanu wapnia,



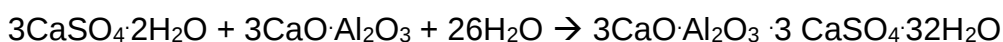
- korozję magnezową – wywołaną działaniem soli Mg^{2+} , reagujących z wydzieleniem mazistego Mg(OH)_2 , który nie posiada właściwości wiążących,



- korozję amonową – wywołaną działaniem soli NH_4^+ , reagujących z wydzieleniem amoniaku rozsadzającego materiał



- korozję siarczanową – wywołaną działaniem soli SO_4^{2-} , reagujących z wydzieleniem uwodnionych soli mniej lub bardziej złożonych (gipsu, soli Candlota).



Szczególnie niebezpieczne jest cykliczne zawilgacanie i osuszanie materiału,

- korozję zasadową – wywołaną działaniem stężonych roztworów mocnych zasad (ługów sodowego i potasowego).

Korozję wywołują także tłuszcze i oleje roślinne lub zwierzęce. Występuje także korozja wewnętrzna spowodowana reakcją kruszywa zawierającego aktywną krzemionkę (np. opal) z alkaliom (Na₂O, K₂O) zawartymi w cemencie. Silnie korozyjne działanie na materiał cementowy wywierają kwaśne gazy spalinowe:

- SO₂ - zawarty w gazach spalinowych po utlenieniu tlenem z powietrza i przyłączeniu wody tworzy kwas siarkowy,
- CO₂ - zawarty w gazach spalinowych działa szkodliwie, podobnie jak w wodach mineralnych, poprzez tworzenie łatwo rozpuszczalnego wodorowęglanu wapnia,

a także:

- H₂S - siarkowodor (naturalne źródła siarkowe, gazy gnilne, gazy technologiczne) działa szkodliwie przez tworzenie siarczków wapnia lub po utlenieniu, kwasu siarkowego,
- HF – fluorowodor działa niekorzystnie reagując z SiO₂ zawartym w kruszywie a także z wodorotlenkiem wapnia.

Korozji betonu zapobiegać można w następujący sposób:

- stosując odpowiedni do składu środowiska rodzaj cementu, np.: hutniczy, glinowy, portlandzki z dodatkami pucolanowymi,
- stosując kruszywo odporne w danym środowisku,
- stosując odpowiedni skład granulometryczny kruszywa i niski stosunek woda/cement (wraz z ewentualnym dodatkiem superplastyfikatorów),

- stosując technologie zwiększające szczelność: wibrowanie, wstrząsanie, obróbka hydrotermalna,
- stosując powłoki ochronne organiczne i nieorganiczne,
- stosując rozwiązania konstrukcyjne zapobiegające gromadzeniu wilgoci lub okresowemu wysychaniu i zawilgacaniu materiału.

Znajomość stopnia agresywności środowiska, określonego zgodnie z normą PN-80/B-01800 umożliwia dobór odpowiednich metod ochrony przed korozją.

Metody badania korozji materiałów cementowych

W zależności od celu przeprowadzania badań korozyjnych, są one mniej lub bardziej szczegółowe. Jeżeli badania mają charakter diagnostyczny, np. w wypadku betonu - określa się wytrzymałość na ściskanie, bada się cechy fizykochemiczne takie jak głębokość zubożenia, skład chemiczny betonu i produktów korozji, a w wypadku konstrukcji żelbetowych - dodatkowo zdolność betonu do pasywowania stali. W badaniach naukowych określa się ponadto wydłużenie, pogorszenie wytrzymałości mechanicznej materiału poddanego działaniu czynnika agresywnego w stosunku do materiału pielęgnowanego w środowisku nieagresywnym czy też ubytek masy materiału.

ĆWICZENIE PRAKTYCZNE 1: OCENA STOPNIA KOROZJI KWASOWEJ KAMIENIA CEMENTOWEGO

Sprzęt potrzebny do wykonania ćwiczenia: zlewki o objętości 800 cm³ (6 sztuk), waga z dokładnością do 0,01 g

Odczynniki i materiały potrzebne do wykonania ćwiczenia: próbki betonu (6 sztuk), lignina, C₂H₅COOH 2%, 4%, 6%, HCl 2%, 4%, 6%

PRZEBIEG ĆWICZENIA

Sześć próbek zapraw cementowych, przechowywanych w wodzie, należy dokładnie osuszyć ligniną i zważyć. Poszczególne próbki wkłada się do zlewek oznaczonych odpowiednio 1-6, a następnie do zlewek wlewa się kwas solny o stężeniu 2 % (zlewka 1), 4 % (zlewka 2), 6 % (zlewka 3) i kwas octowy o stężeniu 2 % (zlewka 4),

4 % (zlewka 5), 6 % (zlewka 6). Poziom kwasu powinien sięgać jeden cm powyżej górnej powierzchni próbki. Zlewki należy przykryć szkiełkami zegarkowymi.

Po upływie godziny próbki należy wyjąć, opłukać wodą, osuszyć dokładnie ligniną i ponownie zważyć. Ubytek masy poszczególnych próbek zaprawy jest miarą zniszczenia materiału na skutek korozji kwasowej.